

レーザー照射を利用した鉄鋼材料表面窒化技術の開発

大津直史

(北見工業大学・機器分析センター)

山根美佐雄

(北見工業大学・技術部)

1. はじめに

鉄鋼材料の窒化処理は、表面に窒化鉄層を形成することで耐摩耗性を著しく向上出来ることから、金型や機械部品等長寿命化のための表面処理として広く利用されている。窒化処理法としては、アンモニア雰囲気中で加熱する「ガス窒化」やグロー放電を利用した「プラズマ窒化」などが挙げられるが、これらの処理方法は、対象物の表面を均一に処理してしまうため、特定部位のみを選択的に処理出来ない。

近年、窒素雰囲気下で金属材料表面に集光したレーザーを照射すると、その照射部位に窒化物皮膜が形成されることが見出された¹⁾。この現象を利用すると、表面のある特定部位のみに硬質皮膜を、選択的に作製することが可能となる。そこで本研究では、照射時に発生するレーザー誘起プラズマの分光計測と照射部位の表面分析を効率的におこなうことで、レーザー照射による表面窒化のメカニズムを明らかにするとともに、このプロセスを最も需要が高い鉄鋼材料に適用する手法を確立することで、本技術を自動車産業分野、生体福祉分野、エネルギー環境分野など様々な分野へと応用可能な新表面処理技術へと発展させることを目指す。

2. 研究経過

本研究課題の最終的目標は、窒素雰囲気中レーザー照射によって、鉄鋼材料表面を選択的に窒化する技術を確立することである。昨年度(平成22年度)は、レーザー窒化装置を新規に組み立て、チタン基材の表面処理を試みることで、レーザー窒化に関する基礎データ収集をおこない、窒素雰囲気下において適切な波長および出力でレーザー照射することで、その表面に膜厚数十ナノメートルの薄い窒化物層を形成出来ることを明らかにした²⁾。本年度(平成23年度)は、窒素ガス雰囲気に数%程度の水素ガスを混入させ、その還元効果によってチタン基材表面に形成している不動態皮膜の反応性を高めることで、膜厚が大きい窒化物皮膜を形成することを試みた。

具体的に実施した実験は以下の通りである。

- ① レーザー窒化装置(図1)に、鏡面研磨した純チタン(10 mm×10 mm×t 1 mm)を封入し、 6.0×10^{-1} Paまで減圧した後、窒素または窒素+水素混合ガスを10 kPa~15 kPa導入した。鏡面研磨したJIS一種チタンをこの装置に封入し、高純度窒素ガスを13.3 Pa導入した後、波長532 nmまたは1064 nm、出力7 mJまたは20 mJの、レンズで集光した後、チタン表面に照射した。
- ② 波長532 nmのQスイッチNd:YAGレーザー光を、エネルギー25 mJ、レーザー周波数1 Hz、レーザーショット数50回の条件で照射した。
- ③ 照射部位の化学状態およびデプスプロファイルをX線光電子分光法(XPS)で評価した。

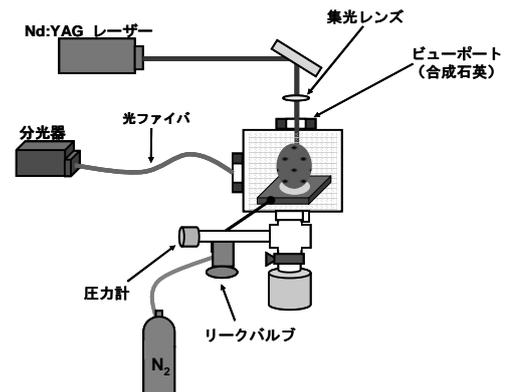


図1. レーザー窒化装置の概念図

3. 研究成果

図2はNd:TAGレーザー装置から、波長532 nm、エネルギー25 mJ、照射周波数1 Hzの条件で、チタン基材上に50ショットレーザー照射した部位から得られたTi 2p XPSスペクトルである。照射雰囲気は、(a)窒素ガスおよび(b)は窒素+水素(3%)混合ガスであり、これらのガス圧はともに10 kPaであった。これらのスペクトルをカーブフィッティングにより解析すると、455.0eV および 460.8eVのTiN、457.2eV および 462.8eVのTiO_xN_y、458.6eV および 464.3eVのTiO₂にそれぞれ分離出来、形成した皮膜は、酸化物、窒素酸化物および窒化物から成ることがわかる。また、スペクトル形状が異なることから、照射雰囲気が、皮膜表面の構成成分に影響することがわかる。ピークフィッティング解析によって得られた構成成分の定量結果を、図3に示す。窒素ガスのみを用いた場合と比較して、窒素+水素混合ガスの場合は、TiO_xN_yが減

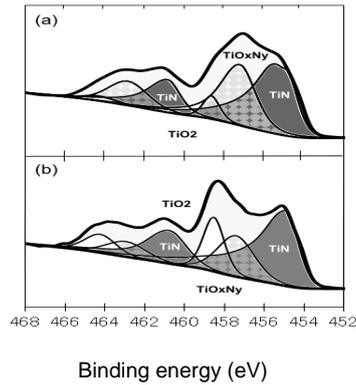


図 2. レーザー照射表面の Ti 2p XPS スペクトル:
(a)窒素ガス (b)窒素+水素(3%)混合ガス

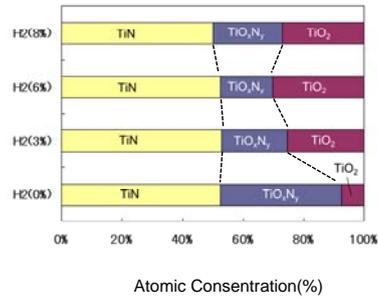


図 3. ピークフィッティング解析によって得られた皮膜表面における各状態の構成比

少し、 TiO_2 が増加することがわかる。これは、水素ガスの還元効果により、 TiO_xN_y がTiへと還元され、その後、チャンパー中の残留ガスの O_2 と反応したため、結果的に、 TiO_2 が増加したと考えられる。

による、これら構成成分図 3 は、が(b)のスペクトル分離結果は(a)と同様になったが、 TiO_xN_y に対応するピークが減少し TiO_2 のピークが増大している。これは、水素による還元効果により TiO_xN_y がTiになり、そのTiがチャンパー内の酸素と反応して TiO_2 になったためと考えられる。

図 3 は、XPS にて測定して、図 1 の試料のデプスプロファイルである。窒素ガスのみの場合と、窒素+水素(3%)混合ガスを比較すると、皮膜中の窒素分布に大きな違いはなかった。水素の混合比を 8%程度まで上昇しても、この傾向は同じであった。すなわち、雰囲気中への水素ガスの混入は、極表面における窒化物層を減少させる効果はあるが、皮膜中の窒素分布には影響しないことがわかった。膜厚が大きい窒化物層を、レーザー窒化法にて作製するためには、水素以外のガス混入やレーザー照射条件の絞込みなどの検討が必要である。

4. まとめ

今年度の研究成果により、窒素ガスに対して数%程度の水素ガスを混合することにより、形成皮膜表面の化学状態をコントロールできることがわかった。しかし、この効果は最表面近傍のみであり、皮膜中の深度分布や皮膜厚さには影響しないことが明らかとなった。

次年度以降は、これらの知見を基礎データとして、基材を鉄鋼材料へと変え、実験研究を継続する予定である。

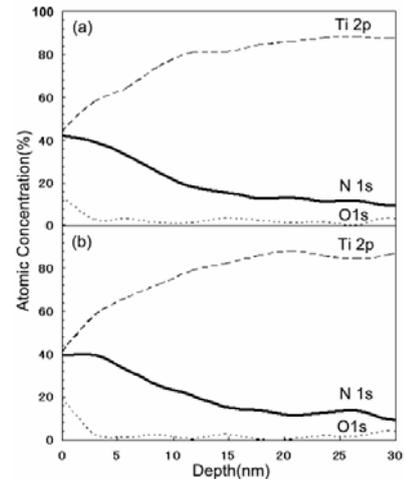


図 4. レーザー照射表面のデプスプロファイル (a) 窒素ガス、 (b)窒素+水素(3%)混合ガス

- 1) N. Ohtsu, K. Kodama, K. Kitagawa, K. Wagatsuma; *Applied Surface Science* 256(2010) 4522-4526
- 2) N. Ohtsu, M. Yamane, K. Kodama, K. Wagatsuma; *Applied Surface Science* 257 (2010) 691-695

NaH-LiNH₂系水素貯蔵材料の反応機構に関する研究

関西大学・化学生命工学部・竹下 博之

関西大学大学院・理工学研究科・山本 亮子

1. はじめに

水素貯蔵材料の高性能化を実現するための重要な課題の一つとして、水素貯蔵・放出速度の改善が挙げられる。その一つの方策として、流体化（融解）により、水素貯蔵材料の構成原子またはイオンの流動性を高めることが考えられ、実際にアミド系水素貯蔵材料ではその効果は顕著である。アミドの中ではNaNH₂が特に低融点であることもあり、LiNH₂-NaNH₂擬二元系に低融点の組成が存在することが分かってきた。水素貯蔵材料としては、アミドをLiHなどのアルカリ水素化物と混合する必要があるが、NaH-LiNH₂系では、部分的にLiとNaが置換され、(LiH-NaH)-(LiNH₂-NaNH₂)のようになり、反応速度改善は認められるものの、系が複雑であるためその反応機構は不明である。よって、本課題ではNaH-LiNH₂系水素貯蔵材料の反応機構の解明を目的として検討を行った。

2. 研究経過

検討は以下の二系統の混合物について実施した。以下、それぞれについて述べる。

一つはNaH-LiNH₂混合物系で、ボールミルで作製したNaH+LiNH₂混合物（モル比でNaH:LiNH₂=1:1）において、XRD測定によりLiNH₂に類似しているが格子定数がより大きく、より等方的な構造を有すると思われるアミド相（以後LiNH₂類似相と記述する）が出現することが分かっている。そこで、この系では、このLiNH₂類似相の正体を明らかにすることを目指して検討を行った。まず、このLiNH₂類似相がLiNH₂のLiの一部をNaで置換したLi_{1-x}Na_x(NH₂)のようなものであると仮定した。既知相ではx=0.25に相当するLi₃Na(NH₂)₄がLiNH₂と同一の空間群であり、LiのNaへの置換が規則的に行われているものであるが、その格子定数はLiNH₂類似相よりもはるかに大きいので、少なくとも0<x<0.25であると考えた。これらの予備検討に基づき、0≤x≤0.25の範囲での置換固溶の可能性を探るため、電子状態計算を行い置換固溶に関する安定性を調べるとともに、NaHとLiNH₂の混合比を変えて得られたLiNH₂類似相の格子定数を確認した。

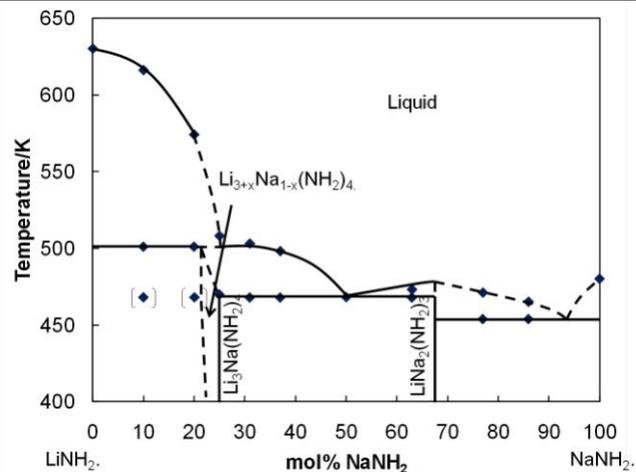
もう一つはLiNH₂-NaNH₂混合物系である。LiNH₂-NaNH₂擬二元系については、中間相として上述のLi₃Na(NH₂)₄と、他にLi₃Na₂(NH₂)₃が知られており、Li₃Na(NH₂)₄についてはLiとNaの多少の置換固溶範囲があることが報告されているが、温度-組成状態図がどのようになるかについてはよくわかっていない。そこで、本系について、種々の混合比でLiNH₂とNaNH₂を混合し、DSC、XRD、FT-IR、Raman分光等の手法により、相転移の状況を各組成・各温度で調べることにし、LiNH₂-NaNH₂擬二元系状態図の概略図の作成を試みた。

3. 研究成果

電子状態計算の結果により、LiNH₂のLiをNaで部分置換する場合は、正方晶の格子定数の比 a/a_0 が大きくなる方がより安定であり、かつ a/a_0 が大きくなる場合であっても、部分置換したものが安定に存在するには配置のエントロピー等のエントロピー項の寄与が必要であることが示唆された。この結果に基づき、LiNH₂類似相を含む試料を長期保存して構成相の経時変化を調べたところ、時間とともにLiNH₂類似相が減ってLi₃Na(NH₂)₄相が出現したことから、LiNH₂類似相はメカニカルグライディングによって生じた準安定相であると判断した。次にNa置換量に関しては、LiNH₂類似相の格子定数の比 a/a_0 の測定値が電子状態計算により示された傾向と異なることから、機械的粉碎による結晶子サイズの低下や歪導入の効果のため回折ピークがブロードになったため正方晶の格子定数決定に必要なピーク分離が不十分であったと判断し、格子体積 V_0 で評価することにした。その結果、NaHの添加量の増加によりLiNH₂類似相の格子体積は単調に増加したものの、その程度はさほど小さくなく、置換量としては数%程度と考えられた。なお同様の結果がLiNH₂-NaNH₂擬二元系についても得られた。アミド基の分析結果より、LiNH₂類似相独自の振動モードは検出されず、LiNH₂とLi₃Na(NH₂)₄に帰属するモードのみが認められた。以上のことから、LiNH₂類似相はメカニカルグライディングによって生じた、Naを過飽和に含むLiNH₂の連続固溶体であり、経時変化により過飽和に固溶したNaを吐き出す形でLi₃Na(NH₂)₄を形成すると判断

した。

$\text{LiNH}_2\text{-NaNH}_2$ 擬二元系については、種々の混合比で検討を行い、現段階で右図に示すような概略図が得られた。 $\text{LiNH}_2\text{-Li}_3\text{Na}(\text{NH}_2)_4\text{-L}$ は包晶型、 $\text{Li}_3\text{Na}(\text{NH}_2)_4\text{-LiNa}_2(\text{NH}_2)_3\text{-L}$ は共晶型、 $\text{LiNa}_2(\text{NH}_2)_3\text{-LiNa}_2(\text{NH}_2)_3\text{-L}$ も共晶型の相転移を示すと考えられるが、20–25mol% NaNH_2 および 70mol% NaNH_2 以上の組成では検討が不十分な面があり、更なる検討が必要と思われる。特に前者では冷却時に $\text{L}+\text{LiNH}_2\rightarrow\text{Li}_3\text{Na}(\text{NH}_2)_4$ の包晶反応が十分に進んでいないと考えられ、今後検討が必要である。融解温度については、 NaNH_2 の添加により、概ね 25~100mol% NaNH_2 の範囲では 500K で完全に融解すると考えられ、反応速度の改善に期待が持てる結果が得られた。



4. まとめ

今回の一連の検討を通じて、 LiNH_2 類似相について概ね明らかになり、また不十分ではあるものの $\text{LiNH}_2\text{-NaNH}_2$ 擬二元系状態図の概略図が得られた。 NaH-LiNH_2 系水素貯蔵材料の反応機構の解明という目標に対しては、まだ不明な点が多々残っているが、特にメカニカルグラインディングによって NaH-LiNH_2 混合物を調製した場合には、 Na と Li の交換により、初期の段階では $(\text{NaH-LiH})\text{-}(\text{Na}$ で部分置換した $\text{LiNH}_2)$ 混合物、経時変化により $(\text{NaH-LiH})\text{-}(\text{LiNH}_2\text{-Li}_3\text{Na}(\text{NH}_2)_4)$ 混合物となるものと推定され、脱水素化に関して複雑な反応を示す可能性がある。従って NaH-LiNH_2 混合物の本来の脱水素化-水素化特性の把握については、部分置換を引き起こさない程度に穏やかに両者を混合するため、混合条件の最適化が必要であると考えられる。一方、 $\text{LiNH}_2\text{-NaNH}_2$ 擬二元系では、500K 以下という低温で融解する組成範囲が 25~100mol% NaNH_2 とかなり広い範囲で存在するため、今後、この組成範囲のアミド混合物の脱水素化・再水素化特性を検討する価値があるものと考えられる。